

MENU

SEARCH

INDEX

1/1



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number: 10003168

(43)Date of publication of application: 06.01.1998

(51)Int. CI.

G03F 7/039

G03F 7/022

G03F 7/037

H01L 21/027

H01L 21/312

(21)Application number: 08153918

(71)Applicant:

HITACHI LTD
HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing: 14.06.1996

(72)Inventor:

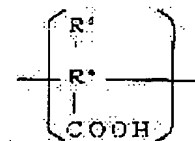
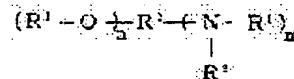
MAEKAWA YASUNARI
RAMSES LANGRADE JURARUDIN
ISHIDA MINA
OKABE YOSHIKI
MIWA TAKAO
UENO TAKUMI

(54) PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING THIS COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a relief pattern developable with an alkaline solvent and high in resolution and sensitivity and superior in heat resistance by incorporating a specified compound and a carboxylic acid copolymer.

SOLUTION: This photosensitive resin composition contains a compound represented by formula I in an amount of 1-100weight% of the total resin, and a carboxylic acid polymer represented by formula II and having a molecular weight of 10,000-1,000,000 in an amount of >20weight% of the total resin. In formula I, R1 is an o-quinonediazidosulfonyl group, R2 is a 2-30C alkyl or aryl or alkaryl or heterocyclic group; R3 is a 1-8C alkyl group or an H atom; (n) is 0-5; (m) is 1-6; R4 is a 2-20C alkyl or aryl or alkaryl or heterocyclic group; and R5 is a 1-20C alkyl group or H or a halogen atom.



II

LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-3168

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月6日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/039	5 0 1		G 0 3 F 7/039	5 0 1
			7/022	
	5 0 1		7/037	5 0 1
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/312	B
21/312			21/30	5 0 2 R
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-153918

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月14日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 前川 康成

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 ラメス ラングラーデ ジュラルディン

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 高橋 明夫 (外1名)

最終頁に続く

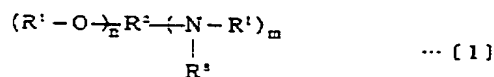
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物と該組成物を用いたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 光反応により極性が変化する添加剤を用いた高感度、高解像度、高強度で耐熱性の優れたアルカリ溶剤現像可能なポジ型感光性樹脂組成物を提供すること。

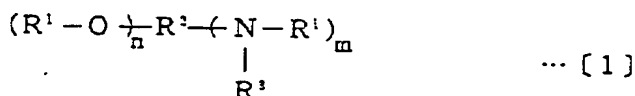
【解決手段】 下式〔1〕 (式中、R¹はオルトキノンジアジドスルホニル基、R²は炭素数2～30の有機基、R³は炭素数1～8のアルキル基または水素、nは0～5、mは1～6) で表される化合物を全樹脂量100重量部に対して1～100重量部と、下式〔2〕 (式中、R⁴は炭素数2～20の有機基、R⁵は炭素数1～20の有機基、水素原子、ハロゲン原子のいずれかである) で表される構造単位を有する分子量10,000～1,000,000のカルボン酸重合体を全樹脂量に対して20重量%以上含む感光性樹脂組成物。

【化9】



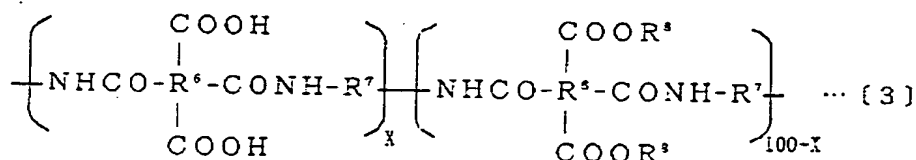
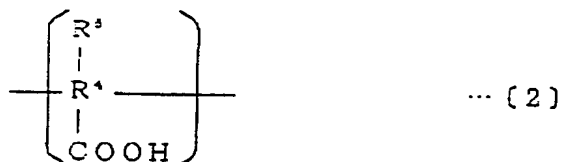
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式〔1〕



(式中、R¹はオルトキノンジアジドスルホニル基、R²は炭素数2～30のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、R³は炭素数1～8のアルキル基または水素、nは0～5、mは1～6を示す。)で表される化合物を全樹脂量100重量部に対して1～100重量部と、式〔2〕

【化2】



(式中、R⁶は炭素数2～20の4価のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、R⁷は炭素数2～20の2価のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、R⁸は炭素数1～10のアルキル基、水素原子、繰り返し単位の構成比を表すXは5～

(式中、R⁴は炭素数2～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、R⁵は炭素数1～20のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子を示す。)で表される構造単位を有し、分子量10,000～1,000,000のカルボン酸重合体を全樹脂量100重量部に対して20重量部以上含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

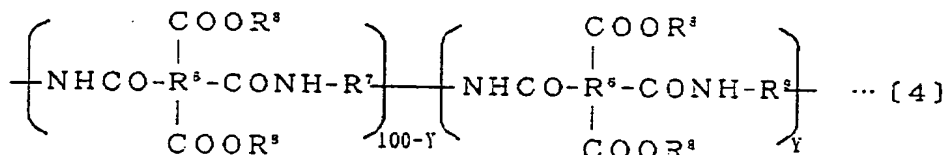
【請求項2】 前記カルボン酸重合体が式〔3〕

【化3】

100モル%)で表される請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】 前記カルボン酸重合体が式〔4〕

【化4】



(式中、R⁹はフェノール性水酸基、カルボキシ基、アミド基、スルホンアミド基を有する炭素数2～20の2価のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、繰り返し単位の構成比を表すYは5～100モル%)である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】 前記式〔4〕において、R⁹が3,5-ジアミノ安息香酸残基である請求項3に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を、基板上に塗布して乾燥する工程、遮光性マスクを介して電磁波を照射する工程、現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な感光性樹脂組成物およびそれを用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 感光性樹脂材料は、電機電子産業の分野で、配線形成工程を大幅に簡素化できる材料として広く用いられている。

【0003】 これらの感光性樹脂材料は、露光部分が主にエッチングされるポジ型と、非露光部分が主にエッチングされるネガ型に分類される。ネガ型感光性樹脂材料は、その現像液により露光部に膨潤が起こるために、高解像度の微細加工を行なう上で不利となる。

【0004】 また、プロセス上からポジ型の感光性樹脂材料は耐熱性が要求される場合もあり、ポジ型の耐熱感光性樹脂材料が望まれていた。また、環境汚染防止の観点や作業環境改善の観点から、従来の塩素系溶剤や有機溶剤を中心とする現像液を用いる感光性樹脂材料に代わる、水系溶剤で現像できる感光性樹脂材料が望まれていた。

【0005】 特に、半導体工業において、固体素子の絶縁膜やパッシベーション膜として、例えば、酸化珪素な

どの無機材料が広く使用されている。

【0006】一方、有機材料は無機材料に比較して低応力性、平滑性に優れ、高純度であるなどの性質を有することから、近年、こうした有機材料が絶縁層やパッシベーション層に使用できる技術が開発され、一部の半導体素子に実用化されている。

【0007】前記感光性材料として有機材料を使用する場合、ダイボンディングなどの作業工程を経るため、その材料には熱安定性が要求される。そのため、通常、耐熱性に優れたポリイミド系が広く検討されている。

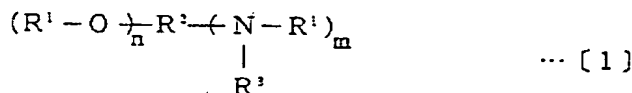
【0008】例えば、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸を基板にコーティングし、熱処理を行ってポリイミドに変換した後、そのポリイミド膜上にフォトレジストのレリーフパターンを形成し、ヒドラジン系エッチング剤によりポリイミドを選択的にエッチングしてレリーフパターンをポリイミドに転写させている。

【0009】しかし、上記工程におけるポリイミドのパターン化には、フォトレジストの塗布や剥離などの工程が含まれるため、プロセスが非常に煩雑となる。また、レリーフパターンをレジストを介して転写することによる寸法精度の低下が起こる。従って、微細加工工程の簡略化や高精度化を図るため、直接光で微細加工可能な耐熱感光性材料の開発が望まれていた。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前記目的のための材料として、ネガ型については既に種々の材料が知られているが、プロセス上、ポジ型の感光性耐熱材料が必要な場合があることを既述した。

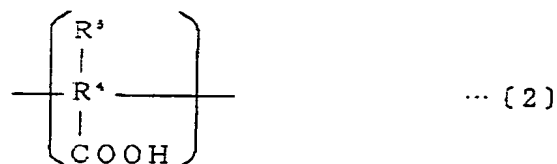
【0011】ポジ型材料は、ポリアミド酸に感光性基を



【0019】（式中、 R^1 はオルトキノンジアジドスルホン基、 R^2 は炭素数2～30のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、 R^3 は炭素数1～8のアルキル基または水素、 n は0～5、 m は1～6を示す。）で表される化合物を全樹脂量100重量部に対して1～100重量部と、式〔2〕

【0020】

【化6】



導入したものと、感光剤を添加した系とに大別される。

【0012】前者には、感光性ポリアミド酸ニトロベンジルエステル（特公平1-59571号公報）が、後者には、ポリアミド酸とオルトキノンジアジドのスルホン酸エステル誘導体（特開平4-168441号公報、特開平4-204738号公報）、ポリアミド酸とジヒドロビリジン誘導体（特開平6-43648号公報）、ポリアミド酸とジアジロナフトキノンスルホンイミド誘導体（特開平6-258836号公報）等がある。

【0013】適用できるポリアミド酸の種類、感光性樹脂の調製の容易さなどの観点からは、感光剤を添加した系が有利と考えられている。

【0014】しかし、オルトキノンジアジドのスルホン酸エステル誘導体は、従来ノボラック系レジスト用の感光剤である。従って、ポリアミド酸の感光剤としては、未露光部での溶解阻害効果、露光部の溶解促進効果とも小さく、解像度、感度、アスペクト比等で問題があり、十分なレリーフパターンは得られていない。

【0015】本発明の目的は、前記課題を解決したアルカリ現像可能なポジ型の感光性樹脂組成物、並びの該樹脂組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

【0016】

【課題を解決するための手段】前記の目的を達成する本発明の要旨は次のとおりである。

【0017】（1） 式〔1〕

【0018】

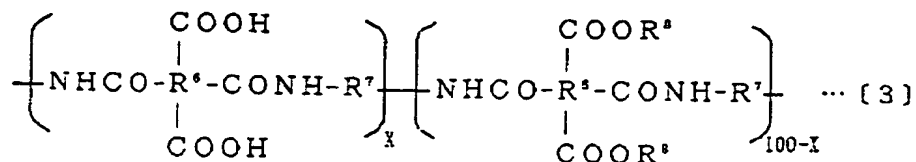
【化5】

【0021】（式中、 R^4 は炭素数2～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、 R^5 は炭素数1～20のアルキル基、水素原子、ハロゲン原子を示す。）で表される構造単位を有し、分子量10,000～1,000,000のカルボン酸重合体を全樹脂量100重量部に対して20重量部以上含むことを特徴とする感光性樹脂組成物にある。

【0022】（2） 前記カルボン酸重合体が式〔3〕

【0023】

【化7】



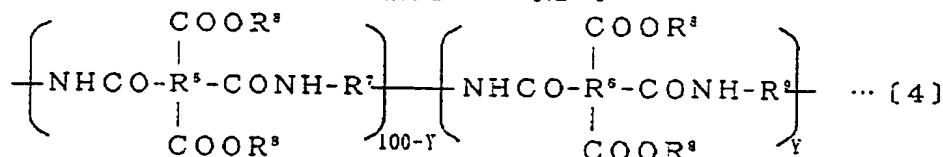
【0024】（式中、 R^6 は炭素数2～20の4価のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、 R^7 は炭素数2～20の2価のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、 R^8 は炭素数1～10のアルキル基、水素原子、繰り返し単位の構成比

を表すXは5～100モル%である）で表される上記（1）に記載の感光性樹脂組成物にある。

【0025】（3） 前記カルボン酸重合体が式〔4〕

【0026】

【化8】



【0027】（式中、 R^9 はフェノール性水酸基、カルボキシ基、アミド基、スルホンアミド基を有する炭素数2～20の2価のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、複素環基、繰り返し単位の構成比を表すYは5～100モル%）である上記（1）に記載の感光性樹脂組成物。

【0028】（4） 前記式〔4〕において、 R^9 が3,5-ジアミノ安息香酸残基である上記（3）に記載の感光性樹脂組成物。

【0029】

【発明の実施の形態】本発明において、オルトキノンジアジドスルホンアミド化合物は、ポリアミド酸の光溶解制御剤として作用している。従来、用いられてきたオルトキノンジアジドスルホン酸エステル誘導体は、ノボラック系レジスト用の感光剤である。従って、ポリアミド酸の感光剤としては、未露光部での溶解阻害効果、露光部の溶解促進効果とも小さく、感度、解像度、アスペクト比は不十分である。

【0030】ところが、オルトキノンジアジドスルホンアミド化合物では、そのスルホンアミド部位がアルカリ溶液に対する溶解性を促進するため、特に、露光部の溶解促進効果を向上することができる。

【0031】さらに、スルホン酸エステルとスルホンアミドの両方を有する化合物（式〔1〕でnは1～5）を用いると、未露光部での溶解阻害効果、露光部の溶解促進効果とも大きく、かつ、高感度なポジ型感光性樹脂組成物が実現でき、高解像度、高膜厚なレリーフパターンを有するフィルムが得られる。

【0032】また、オルトキノンジアジドの置換基数、スルホンアミドとスルホン酸エステルの比率を変化させることで、露光部、未露光部の溶解速度を調節することができる。

【0033】前記式〔1〕中、 R^1 のオルトキノンジアジド基としては、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホニル基、1,2-ナフトキノン-2-ジア

ジド-5-スルホニル基が好ましい。 R^2 はアミ化合物、アミノアルコール残基を表す。

【0034】アミノ基を有する構造としては、アニリン、ベンジルアミン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン、1,3-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフォンがある。

【0035】また、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,2,4-トリアミノベンゼン、1,3,5-トリアミノベンゼン、3,4,4'-トリアミノジフェニルエーテル、3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルエーテル、3,3',4,4'-テトラアミノジフェニルスルフォン、1,2-ジアミノエチレン、N,N'-ジメチル-1,2-ジアミノエチレン、1,3-ジアミノプロパン、1,4-ジアミノブタン、N,N'-ジメチル-1,4-ジアミノブタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、2-ブチル-2-エチル-1,5-ペンタンジアミン、4-アミノメチル-1,8-ジアミノオクタン、ジエチレントリアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミンなどが挙げられる。

【0036】水酸基とアミノ基を有する構造としては、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2,3-ジアミノフェノール、2,4-ジアミノフェノール、4-アミノレゾルシノール、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,

3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、2-アミノエタノール、N-メチル-2-アミノエタノール、3-アミノプロパノール、2-アミノブタノール、2-アミノ-3-メチルブタノール、4-アミノブタノール、5-アミノペンタノール、6-アミノヘキサノール、4-アミノシクロヘキサノール、2-アミノヘプタノール、6-アミノ-2-メチル-2-ヘプタノール、8-アミノオクタノール、10-アミノデカノール、12-アミノドデカノール、1-アミノ-2,3-プロパンジオール、2-アミノ-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール、ビス-ホモトリス、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンなどが挙げられる。

【0037】 R^3 で表される基はレリーフパターン形成時の膜べりの点から、炭素数8以下、望ましくは炭素数1~3のアルキル基または水素である。

【0038】本発明で用いられるオルトキノンジアジドスルホンアミドは、オルトキノンジアジドスルホンクロリドと、アミン化合物あるいはアミノアルコール化合物との反応によって得られる。

【0039】上記オルトキノンジアジドスルホンアミドは、樹脂成分に対して1~100重量%、望ましくは5~30重量%がよい。

【0040】本発明において、前記式〔2〕のアルカリ溶液に対する溶解性は、添加する上記スルホンアミドによって調節することができる。従って、構造中にカルボキシル基を有する高分子であれば適用可能である。

【0041】カルボキシル基を有する高分子の分子量としては、現像液への溶解性、レリーフパターンの機械特性を考慮した場合、10,000以上であることが望ましい。分子量の上限については特に制限はないが、溶剤への溶解性、感光剤ワニスの取り扱い易さ、現像液への溶解性を考えた場合は1,000,000以下であることが望ましい。

【0042】連鎖重合によってカルボキシル基を有する高分子構造を与える繰り返し単位としては、高分子データハンドブック基礎編(高分子学会編、培風館、1986)表9.1の記載のポリアクリル酸およびポリアクリル酸アルキル誘導体、表14.1記載のマレイン酸およびその誘導体、マレイン酸フルオロアルキルおよび酢酸ビニルなどが挙げられる。

【0043】これらの具体例としては、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、アンジェリカ酸、チグリン酸、3-プロピルアクリル酸、3-イソプロピルアクリル酸、 α -アセトキシアクリル酸、 α -トリフルオロメチルアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、メチルマレイン酸、フルオロマレイン酸、マレイン酸フルオロアルキル、酢酸ビニルなどが挙げられる。

【0044】また、重合時のモノマーにカルボキシル基を含まない高分子であっても、化学修飾によりカルボキ

シル基を導入することによって適用可能になる。

【0045】前記式〔1〕の構造が、前記式〔3〕または式〔4〕である場合に、本発明の効果がより高く発揮される。例えば、縮重合型の高分子であるポリアミド酸またはポリアミド酸エステルを適用した場合は、レリーフ像を形成した後に、加熱または化学的にイミド化してポリイミドに変換することにより耐熱性、耐薬品性に優れたレリーフ像を得ることができ、LSIの保護膜、配線基板の絶縁膜等として優れた性能を発揮する。

【0046】前記式〔3〕、式〔4〕中の R^6 は、脂肪族テトラカルボニルまたは芳香族テトラカルボニル構造を表す。該テトラカルボニル構造としては、ピロメリット、3,3',4,4'-テトラカルボニルビフェニル、3,3',4,4'-テトラカルボニルビスフェニルケトン、3,3',4,4'-テトラカルボニルビスフェニルエーテル、3,3',4,4'-テトラカルボニルビスフェニルスルホン、2-(3,3',4,4'-テトラカルボニルビスフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。

【0047】また R^7 は、脂肪族ジアミンまたは芳香族ジアミン構造を表す。該ジアミンとしては、1,4-ジアミノベンゼン、1,3-ジアミノベンゼン、4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンなどが挙げられる。

【0048】また、 R^8 は、フェノール性水酸基、カルボキシル基、アミド基、スルホンアミド基を有するジアミン構造を表す。該ジアミンとしては、3,5-ジアミノフェノール、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,5-ジアミノ安息香酸、3,5-ジアミノスルホンアミド、3,5-ジアミノベンズアミド、3,5-ジアミノスルホンアミドなどが挙げられる。

【0049】本発明で用いられるポリアミド酸はジアミンあるいはジイソシアネート、テトラカルボン酸二無水物との反応によって、また、ポリアミド酸エステルはジアミンあるいはジイソシアネート、テトラカルボン酸ジエステルとの反応によってそれぞれ得られる。

【0050】本発明の感光性樹脂組成物は、前記によって合成されたカルボン酸重合体、または、カルボン酸エステル重合体と、オルトキノンジアジドスルホンアミドを混合することによって容易に得られる。

【0051】なお、本発明の感光性樹脂組成物は、三重増感剤との併用、各種アミン化合物からなる密着向上

剤、界面活性剤等との併用が可能であることは言うまでもない。

【0052】電磁波の照射により、オルトキノンジアジドスルホンアミドは極性の高いカルボキシル基を生成し、カルボン酸重合体の溶解性を変化させる。即ち、極性の高いカルボキシル基が生成するためアルカリ溶液に対する溶解性が向上して、ポジ像が得ることができる。オルトキノンジアジドのスルホンアミドはイミド化過程で容易に樹脂中から揮散し、強靱で平坦性に優れたレリーフパターンを与える。

【0053】前記レリーフパターンは、極性の高いカルボキシル基の生成に基づくため、樹脂組成物中のカルボキシル基、水酸基と塩基発生剤の量が重要となる。これらの配合量について検討した結果、カルボキシル基を含む高分子が全樹脂成分に対して20重量%以上の場合に良好なレリーフパターンが得られることが分かった。

【0054】

【実施例】

〔実施例1〕1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド10.8g(40mmol)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.0g(20.0mmol)のジオキサン溶液(50ml)に、10℃でトリエチルアミン6.7ml(120mmol)を滴下し、室温で3時間攪拌する。

【0055】濾過後、濾液を1N塩酸水溶液(2l)に滴下することにより4,4'-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)ジフェニルエーテル12.5g(94%)を得た。

【0056】ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)12.3g(38.3mmol)とブタノール12.0g(162mmol)の混合溶液を還流下1時間攪拌後、過剰量のブタノールを減圧留去する。

【0057】ベンゼン50mlを添加後、塩化チオニル11.0g(46.0mmol)を室温で滴下する。反応液を還流下1時間攪拌し、過剰量の塩化チオニルを減圧留去することにより、対応するベンゾフェノンテトラカルボン酸ジブチルジクロリド(BTDBuCl)の固体を得た。

【0058】得られたBTDBuClのN-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶液(50ml)に、ジアミノジフェニルエーテル(DDE)3.06g(15.3mmol)、3,5-ジアミノ安息香酸3.5g(23.0mmol)のNMP溶液(40ml)を、反応溶液を5℃以下に保ちながら滴下し、室温で30分攪拌する。

【0059】濾過後、濾液を水(3l)に滴下することによりベンゾフェノンテトラカルボン酸ジブチル骨格を有するポリアミド酸エステルの固体を得た。固形分含量12重量%のポリアミド酸エステルのNMP溶液を調製し、固形分に対して25重量%の4,4'-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)

ジフェニルエーテルを加え、本発明の感光性樹脂組成物を得た。

【0060】この感光性樹脂組成物をスピンコート法によってガラス基板上に塗布後、80℃で3分間乾燥して膜厚6μmのフィルムを調製した。これに高圧水銀灯の光を遮光性マスクを介して500mJ/cm²照射した。

【0061】アルカリ現像剤(東京応化製:NMD3)中で80秒現像したところ、未露後部の残膜率85%でポジ型の10μm□のホールパターンを得ることができた。

【0062】さらに300℃で1時間熱処理し、熱分解温度が450℃以上、引張り強度が15kg/mm²以上のレリーフパターンを得ることができた。

【0063】〔実施例2〕1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド21.9g(81.0mmol)のピリジン溶液(100ml)に、4-アミノフェノール6.35g(58.2mmol)のピリジン溶液(200ml)を、反応溶液を5℃以下に保ちながら滴下し、30分間攪拌する。

【0064】1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド15.6g(58.0mmol)のピリジン溶液(100ml)とトリエチルアミン15ml(120mmol)を、反応溶液を15℃以下に保ちながら滴下し、室温で3時間攪拌する。

【0065】濾過後、濾液を1N塩酸水溶液(5l)に滴下することにより、4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)ベンゼンの固体24.3g(73%)を得た。

【0066】実施例1で調製したポリアミド酸エステルのNMP溶液に、固形分に対して25重量%の4-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)ベンゼンを加え感光性樹脂組成物を得た。

【0067】この感光性樹脂組成物をスピンコート法によってガラス基板上に塗布後、80℃で3分間乾燥することにより膜厚6μmのフィルムを調製した。高圧水銀灯の光を用い遮光性マスクを介して300mJ/cm²照射した。NMD3中で80秒現像したところ、未露後部の残膜率85%のポジ型の10μm□のホールパターンを得ることができた。

【0068】さらに300℃で1時間熱処理し、熱分解温度が450℃以上、引張り強度が15kg/mm²以上のレリーフパターンを得ることができた。

【0069】〔実施例3〕1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド5.52g(20.0mmol)のジオキサン溶液(22ml)に、N-メチルエチレンジアミン0.644g(8.58mmol)の

ジオキサン溶液(50ml)を -20°C で滴下し、30分間攪拌する。反応溶液を室温に戻し、トリエチルアミン1.3ml(11.0mmol)を滴下し、1時間攪拌する。

【0070】濾過後、濾液を1N塩酸水溶液(11)に滴下することによりN-メチル-1,2-ビス(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)エタンの固体2.10g(80%)を得た。

【0071】実施例1で調製したポリアミド酸エステルのNMP溶液に、固形分に対して25重量%のN-メチル-1,2-ビス(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)エタンを加え感光性樹脂組成物を得た。この感光性樹脂組成物をスピンコート法によってガラス基板上に塗布後、 80°C で3分間乾燥することにより膜厚 $6\mu\text{m}$ のフィルムを調製した。

【0072】高圧水銀灯の光を用い遮光性マスクを介して $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。NMD3中で80秒現像したところ、未露後部の残膜率96%で、ポジ型の $10\mu\text{m}$ □のホールパターンを得ることができた。

【0073】さらに 300°C で1時間熱処理し、熱分解温度が 450°C 以上、引張り強度が $15\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上のレリーフパターンを得ることができた。

【0074】〔実施例4〕1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルクロリド6.62g(24.0mmol)のピリジン溶液(15ml)に、 -25°C で2-アミノエタノール0.648g(10.6mmol)のピリジン溶液(5ml)を滴下する。30分間攪拌後、反応溶液を室温に戻す。トリエチルアミン6.7ml(120mmol)を滴下し、3時間攪拌する。

【0075】濾過後、濾液を1N塩酸水溶液(11)に滴下することにより2-(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)エタンの固体2.55g(86%)を得た。

【0076】実施例1で調製したポリアミド酸エステルのNMP溶液に、固形分に対して25重量%の2-(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)エタンを加え感光性樹脂組成物を得た。

【0077】この感光性樹脂組成物をスピンコート法によってガラス基板上に塗布後、 80°C で3分間乾燥することにより膜厚 $6\mu\text{m}$ のフィルムを調製した。高圧水銀灯の光を用い遮光性マスクを介して $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。NMD3中で80秒現像したところ、未露後部の残膜率98%で、ポジ型の $10\mu\text{m}$ □のホールパターンを得ることができた。

【0078】さらに 300°C で1時間熱処理し、熱分解温度が 450°C 以上、引張り強度が $15\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上のレリーフパターンを得ることができた。

【0079】〔実施例5〕実施例1の方法で、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物の代わりにオキシジフタル酸二無水物(ODPA)を用い、オキシジフタル酸ジブチル骨格を有するポリアミド酸エステルの固体を得た。

【0080】固形分含量12重量%のポリアミド酸エステルのNMP溶液を調製後、固形分に対して25重量%の2-(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)エタンを加え感光性樹脂組成物を得た。

【0081】この感光性樹脂組成物をスピンコート法によってガラス基板上に塗布後、 80°C で3分間乾燥することによりフィルムを調製した。高圧水銀灯の光を用い遮光性マスクを介して $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。NMD3中で90秒現像したところ、未露後部をほとんど侵蝕することなくポジ型の $10\mu\text{m}$ □のホールパターンを得ることができた。

【0082】さらに 300°C で1時間熱処理し、熱分解温度が 450°C 以上、引張り強度が $15\text{kg}/\text{mm}^2$ 以上のレリーフパターンを得ることができた。

【0083】〔実施例6〕BTDA12.3g(38.3mmol)とメタノール5.18g(162mmol)の混合溶液を還流下1時間攪拌する。過剰量のメタノールを減圧留去する。ベンゼン50mlを添加後、塩化チオニル11.0g(46.0mmol)を室温で滴下する。反応液を還流下1時間攪拌し、過剰量の塩化チオニルを減圧留去することにより、対応するベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチルジクロリド(BTDMC1)の固体を得た。

【0084】BTDA12.3g(38.3mmol)とDDE15.3g(76.6mmol)のNMP溶液(100ml)を、室温で1時間攪拌する。上記BTDMC1のNMP溶液(50ml)を反応溶液を 5°C 以下に保ちながら滴下し、室温で30分間攪拌する。

【0085】濾過後、濾液を水(31)に滴下することによりベンゾフェノンテトラカルボン酸ジメチル骨格を有するポリアミド酸エステル固体を得た。固形分含量12重量%のポリアミド酸エステルのNMP溶液を調製し、固形分に対して25重量%の2-(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)-1-(1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホニルオキシ)エタンを加え感光性樹脂組成物を得た。

【0086】この感光性樹脂組成物をスピンコート法によってガラス基板上に塗布後、 80°C で3分間乾燥することにより膜厚 $6\mu\text{m}$ のフィルムを調製した。高圧水銀灯の光を用い遮光性マスクを介して $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した。NMD3中で80秒現像したところ、未露後部をほとんど侵蝕することなくポジ型の $10\mu\text{m}$ □のホールパターンを得ることができた。

【0087】さらに300℃で1時間熱処理し、熱分解温度が450度以上、引張り強度が15kg/mm²以上のレリーフパターンを得ることができた。

【0088】〔実施例7〕現像液をNMPに替えて実施例1と同様の実験を行った結果、露後部をほとんど侵蝕することなくポジ型の10μm□のホールパターンを得ることができた。

【0089】さらに300℃で1時間熱処理し、熱分解温度が450度以上、引張り強度が15kg/mm²以上のレリーフパターンを得ることができた。

【0090】〔比較例〕実施例1における4,4'-ビス(1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルアミノ)ジフェニルエーテルの代わりに2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸の3置換エステル化

合物を用いた以外は、実施例1と同様の方法で感光性樹脂組成物を調製した。

【0091】この感光性樹脂組成物をスピンコート法によってガラス基板上に塗布後、80℃で3分間乾燥することにより膜厚6μmのフィルムを調製した。高圧水銀灯の光を用い遮光性マスクを介して500mJ/cm²照射した。NMD3中で最長5分間現像したが、ポジ型の10μm□～100μm□のホールパターンを得ることができなかった。

【0092】

【発明の効果】本発明によれば、アルカリ溶剤で現像可能な高感度ポジ型感光性樹脂組成物を得ることができ、これを用いて高解像度、高強度で耐熱性の優れたレリーフパターンを得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 石田 美奈
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 岡部 義昭
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 三輪 崇夫
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 上野 巧
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内